


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) -

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B29B 17/00, B29C 47/76, B29B 9/16 // B29K 67:00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/40194
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	17. September 1998 (17.09.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/00459		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Februar 1998 (17.02.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 10 098.8 12. März 1997 (12.03.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): OHL APPARATEBAU & VERFAHRENSTECHNIK GMBH [DE/DE]; Blumenröder Strasse 3a, D-65549 Limburg (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FREDL, Rüdiger [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 6, D-65549 Limburg (DE).			
(74) Anwalt: QUERMANN, Helmut; Gustav-Freytag-Strasse 25, D-65189 Wiesbaden (DE).			

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING PET FLAKES AND PET PRODUCT PRODUCED ACCORDING TO SAID METHOD

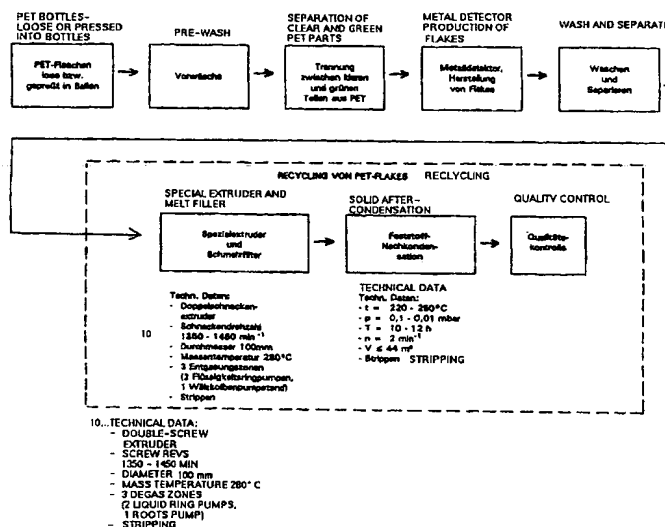
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON PET-RECYCLAT AUS FLAKES, SOWIE NACH DEM VERFAHREN ERZEUGTES PET-PRODUKT

(57) Abstract

The invention relates to a method for recycling polyethylene terephthalate (PET) flakes, characterized in that the flakes are extruded and granulated under vacuum, after which the granulate is aftercondensed in a solid phase under vacuum. Extrusion is preferably carried out in differentiated vent zones and after-condensation of the solid phase is dependent on temperature, vacuum and time spent in a tumble dryer. Said dryer ensures the even and careful mixing and constant viscosity of the PET product. Said method is used in particular for making PET beverage bottles.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung schlägt ein Verfahren zur Erzeugung von Polyethylen-Terephthalat (PET)-Recyclat aus Flakes mit folgenden Merkmalen vor: die Flakes werden unter Vakuum extrudiert und granuliert, es erfolgt anschließend eine Feststoff-Nachkondensation unter Vakuum. Die Extrusion erfolgt vorzugsweise in differenzierten Entgasungszonen und die Feststoff-Nachkondensation ist abhängig von Temperatur, Vakuum und Zeit in einem Taumel-Trockner. Dieser gewährleistet ein schonendes und gleichmäßiges Mischen sowie eine konstante Viskosität des PET-Produkts. Bei dem nach dem Verfahren erzeugten PET-Produkt handelt es sich insbesondere um eine Getränkeflasche.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Erzeugung von PET-Recyclat aus Flakes,
sowie nach dem Verfahren erzeugtes PET-Produkt

B e s c h r e i b u n g

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Poly-
ethylen-Terephthalat (PET)-Recyclat aus Flakes, sowie ein nach
dem Verfahren erzeugtes PET-Produkt.

10 PET-Produkte finden vielfältig Verwendung, beispielsweise als
Getränkeflaschen, qualifizierte Folien und Fasern, medizinische
Geräte, insbesondere medizinische Spritzen und medizinische
Behältnisse. Man ist bestrebt, diese möglichst vollständig im
Wertstoff-Kreislauf zu führen, was aber bislang nicht möglich
ist, da eine eventuell im Produkt verbliebene Restkontamination
nicht völlig abgebaut werden konnte. Die auf dem Markt existie-
15 renden Methoden erlauben ausschließlich den Einsatz von PET-
Recyclat in Anwendungsgebieten mit weniger qualifizierten
Qualitätsansprüchen. Um höhere Qualitätsansprüche zu erfüllen,
wird ein Verschnitt von einer im Verhältnis geringen Menge von
PET-Recyclat mit einer im Verhältnis großen Mengen nicht
20 recyclierten PET-Materials bei der Herstellung von PET-Flaschen
erlaubt. Es ist auch bekannt geworden, Flaschen in drei Schich-
ten herzustellen, wobei die Innenschicht durch das nicht
recycelte Produkt im Blasverfahren gebildet ist und die
mittlere Tragschicht aus PET-Recyclat besteht.

25 Soll an PET-Produkte die Anforderung gestellt werden, daß sie
ausschließlich aus Recyclat hergestellt werden, ist zu gewähr-

leisten, daß das Recyclat nahezu ppm- (mg/kg) bzw. azetaldehyd-frei ist. So werden unter Laborbedingungen aus PET-Produkten gewonnene Flakes kontaminiert, beispielsweise durch 1,1,1-Trichlorethan, Toluol, Chlorbenzol, Phenylcyclohexan und Benzophenon. Während des Recyclens sind diese Kontaminanten zu eliminieren bzw. völlig abzubauen.

Aus der DE 40 34 459 A1 ist ein Verfahren zur Aufbereitung thermisch beanspruchter Polyester-Abfälle bekannt. Die Abfälle werden zur Aufbereitung für die Wiederverwendung bei der Produktion von hochwertigen PET-Kunststoffen gehäckselt, gereinigt, sortiert und nachkondensiert. Der Häcksel umfaßt Polyester-Abfälle mit unterschiedlichen Molmassen und Veredelungsgraden. Der Häcksel wird aufgeschmolzen und die filtrierte Schmelze verfestigt und granuliert, das Granulat in fester Phase einer Nachkondensation unterzogen, bei der die Molmasse des Festphasenkondensats gegenüber der Ausgangsmolmasse des Granulats erhöht wird. Das aufkondensierte Granulat wird einem Extruder zugeleitet und zusammen mit Originalrohstoff zu Folien-, Spritz- und/oder Stranggußmaterial extrudiert. Die Festphasenkondensation erfolgt in einem Taumeltrockner bei einem Unterdruck von 0,1 mbar über eine Zeitspanne von etwa zwölf Stunden bei 200 bis 250° C. - Das Wesentliche des beschriebenen Verfahrens besteht darin, den Wiedereinsatz von Polyester-Abfällen aus verschiedenen Produktionen zu erreichen, wobei die üblichen Verluste in den mechanischen und optischen Eigenschaften durch Nachkondensation zum größten Teil wieder rückgängig gemacht werden können. Eine Reinigung der Polyester-Abfälle erfolgt durch Ausfiltern der Verschmutzungen bis zu einer Partikelgröße von 5 bis μm , sowie durch die Feststoff-Nachkondensation unter Vakuum. Hierdurch läßt sich aber keine Aufbereitung insoweit erreichen, daß aus dem PET-Recyclat, somit ohne Zusatz von Originalrohstoff, das neue PET-Produkt hergestellt werden kann. Das PET-Recyclat ist damit nicht geeignet, als alleiniger Ausgangsstoff zur Herstellung eines Produktes, das direkt mit Lebensmitteln in Kontakt kommt, zu dienen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von PET-Recyclat aus Flakes anzugeben, das es ermöglicht, aus verunreinigten Flakes ein nahezu ppm- (mg/kg) bzw. azetaldehyd-freies Ausgangsprodukt für PET-Produkte herzustellen.

5

Die Erfindung schlägt ein Verfahren zur Erzeugung von PET-Recyclat aus Flakes mit folgenden Merkmalen vor:

- die Flakes werden unter Vakuum extrudiert und granuliert,
- es erfolgt dann eine Feststoff-Nachkondensation unter Vakuum.

10

Grundsätzlich ist es bekannt, Kunststoffprodukte zu extrudieren oder im Wege der Nachkondensation, beispielsweise der Feststoff-Nachkondensation zu behandeln. Das Wesentliche der vorliegenden Erfindung wird in der Kombination dieser beiden Verfahrensschritte im Zusammenhang mit der Erzeugung von PET-Recyclat gesehen. Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet zweistufig: Es werden zunächst die Flakes unter Vakuum extrudiert, womit bei diesem Verfahrensschritt unter Vakuum der Hauptbestandteil flüchtiger Nebenprodukte, wie Azetaldehyd und Oligome, eliminiert wird. Die Extrusion und Granulation erfolgt als erster Verfahrensschritt, um zu erreichen, daß das extrudierte Produkt eine klar definierte Gestalt und Größe aufweist, sowie im Produkt sich die weitgehend gleiche Viskosität einstellt. Im weiteren Verfahrensschritt der Feststoff-Nachkondensation unter Vakuum, wird die verbleibende Restkontamination nahezu völlig abgebaut, so daß das dann erhaltene, recycelte Produkt unmittelbar das Ausgangsprodukt für das neue PET-Produkt darstellt. Es ist demnach nicht erforderlich, das neue PET-Produkt aus dem recycelten Produkt und einem hinzugesetzten Originalrohstoff herzustellen. Das PET-Recyclat ist damit als alleiniger Ausgangsstoff zur Herstellung eines Produktes, das direkt mit Lebensmitteln in Kontakt kommt, geeignet.

15

20

25

30

35

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist bei der Herstellung des Granulats aus den Flakes und/oder der anschließenden Behandlung des Granulats der Verfahrensschritt des Strippens vorgesehen. Es wird hierbei unter homogener Verteilung Inertgas, beispielsweise Stickstoff,

und/oder Wasserdampf eingedüst, um im Prozeß eine größere Oberfläche zu schaffen, womit sich die flüchtigen Nebenprodukte/Kontaminanten stärker verteilen und damit optimal eliminiert werden können.

5

Vorzugsweise werden die Flakes in einem Schneckenextruder, insbesondere Doppelschneckenextruder, mit differenzierten Entgasungszonen extrudiert und granuliert. Es sind insbesondere drei Entgasungszonen vorgesehen. Vorteilhaft wird das Vakuum in den beiden ersten Entgasungszonen mittels Flüssigkeitsringpumpen im Kreislauf und das Vakuum in der dritten Entgasungszone mittels eines Wälzkolbenpumpstandes erzeugt. Es ist so sichergestellt, daß in der letzten Entgasungszone ein besonders niedriger Druck herrscht.

15

Die Feststoff-Nachkondensation erfolgt unterhalb des Schmelzpunktes des Granulats, insbesondere bei einer Temperatur von 220 bis 250° C. Der Druck bei der Feststoff-Nachkondensation sollte im Bereich von 0,1 bis 0,01 mbar liegen. Die Feststoff-Nachkondensation erfolgt insbesondere über eine Dauer von zehn bis zwölf Stunden. Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Feststoff-Nachkondensation des Granulats in einer rotierenden Trommel, insbesondere in einem Taumel-Trockner erfolgt. Die Drehzahl der Trommel beträgt insbesondere pro Minute 1 bis 5, insbesondere 2. Dies gewährleistet ein schonendes und gleichmäßiges Mischen des Granulates sowie dessen vorgegebene konstante Viskosität, was für die Erzielung der geforderten Parameter der PET-Produkte von entscheidender Bedeutung ist.

25

Anwendungsgebiet des erfindungsgemäßen Verfahrens ist insbesondere die Wertstoff-Rückführung von PET-Getränkeflaschen, die somit wieder hundertprozentig in den Kreislauf der Kunststoff-Flaschenproduktion als adäquater Rohstoff zurückgeführt werden. Es ist beispielsweise auch denkbar, daß dieser Kreislauf sich auf die Produktion von qualifizierten Kunststofffolien, qualifizierten Kunststofffasern und aus PET bestehenden medizinischen Geräten bezieht.

30

35

Bezogen auf die ppm-freie und azetaldehyd-freie Werkstoff-Rückführung in PET-Getränkeflaschen stellt sich das Verfahren zum Recyclen der Flaschen wie folgt dar: Nach entsprechenden Umläufen werden PET-Flaschen ausgemustert. Die Flaschen werden
5 gepreßt, sortiert, gewaschen, mit diverser Peripherie-Behandlung, und gemahlen, wobei die gemahlenen Produkte, die sogenannten Flakes, die Ausgangsbasis für das erfindungsgemäße Verfahren bilden. Die Flakes werden in den Extruder, mit spezifischer Schneckenkonfiguration, mit differenzierten Entgasungszonen und
10 entsprechender Vakua im vorgegebenen Temperaturbereich extrudiert, gestrippt und granuliert. Während dieses Verfahrensschrittes wird der Hauptbestandteil flüchtiger Nebenprodukte eliminiert. Die im Produkt verbleibende Restkontamination wird mittels des Verfahrens der Feststoff-Nachkondensation und des
15 Strippens völlig abgebaut. In Abhängigkeit von Temperatur, Vakuum, Zeit und Strippen wird das Granulat in einem Taumel-Trockner, mit entsprechendem Zubehör, der ein schonendes und gleichmäßiges Mischen sowie eine konstante Viskosität garantiert, auf die für die PET-Flaschen-Produktion geforderten Parameter
20 gebracht.

In der beigefügten einzigen Figur ist in einem Blockschaubild das erfindungsgemäße Verfahren betreffend Recycling von PET-Flakes beschrieben, wobei, bezogen auf den konkreten Anwendungs-
25 fall des Recyclens von PET-Flaschen, die Verfahrensvorgänge, ausgehend vom Ausmustern von PET-Flaschen nach entsprechenden Umläufen, bis zum Recyclen der aus diesen Flaschen gewonnenen PET-Flakes mit veranschaulicht sind.

30 Ausgemusterte PET-Flaschen werden lose oder in Ballen gepreßt angeliefert. Die Flaschen werden einer Vorwäsche unterzogen, dann erfolgt eine Trennung zwischen klaren und grünen Teilen aus PET. Ein Metalldetektor sondert metallische Bestandteile aus. Anschließend werden die PET-Flaschen gemahlen und hierbei die
35 Flakes erzeugt. Diese werden gewaschen und separiert, wobei auch in diesem Verfahrensabschnitt eventuelle im Flakes-Gemisch vorhandene Metallteile entfernt werden. Durch die Vorwäsche und den eigentlichen Waschvorgang wird bereits ein wesentlicher

Anteil der Kontaminanten entfernt, so daß nur diejenigen dem weiteren Recycling-Vorgang zugeführt werden, die tatsächlich am Material haften.

5 Die gewaschenen Flakes werden dem Spezialextruder mit Schmelzfilter zugeführt. Es handelt sich hierbei um einen Doppelschneckenextruder, der mit einer Schneckendrehzahl von 1350 bis 1450 min^{-1} betrieben wird. Der Durchmesser der Schnecke beträgt beispielsweise 100 mm. Es sind im Extruder drei Entgasungszonen
10 vorgesehen, den beiden ersten Zonen sind zwei Flüssigkeitsringpumpen zugeordnet, während in der letzten Entgasungszone ein Wälzkolbenpumpstand folgt. Die durch den Extruder gelangende PET-Masse wird auf eine Temperatur von beispielsweise 280° C aufgeheizt. Inertgas, wie Stickstoff, und/oder Wasserdampf wird
15 unter homogener Verteilung eingedüst (Strippen). Das den Extruder verlassende Granulat wird einer Feststoff-Nachkondensation und Strippen unterzogen. Die Viskosität des PET-Materials wird hierbei wieder aufgebaut. Dies ist erforderlich, um aus dem recycelten PET-Produkt neue Flaschen blasen zu
20 können, was nur in einem engen Viskositätsbereich möglich ist. Die Behandlung der Granulate erfolgt dabei in einem Taumel-Trockner, somit diskontinuierlich. Die zu behandelnde PET-Menge wird über einen bestimmten Zeitraum, der insbesondere zehn bis zwölf Stunden beträgt, im Taumel-Trockner gemischt. Das Arbeiten
25 nach diesem Batch-System beinhaltet den Vorteil, daß PET-Flaschen diverser Hersteller, die unterschiedliche Viskosität aufweisen, recycelt werden können, wobei die fortwährende Mischung der PET-Granulate auch sicherstellt, daß die Viskosität auf einen definierten Mischwert eingestellt werden kann. Die
30 Wirtschaftlichkeit des Feststoff-Nachkondensationsverfahrens im Batch-System ergibt sich aufgrund der Größe des Systems. Die Trommel weist beispielsweise ein Fassungsvermögen bis 44 m^3 auf. Die Feststoff-Nachkondensation erfolgt in einem Temperaturbereich von 220 bis 250° C, somit einem ausreichenden Abstand vom
35 Schmelzpunkt des Granulates. Die Trommel dreht sich langsam, beispielsweise zweimal pro Minute. In der Trommel herrscht ein Druck von 0,1 bis 0,01 mbar.

Nach der Feststoff-Nachkondensation erfolgt eine Qualitätskontrolle der recycelten PET-Flakes.

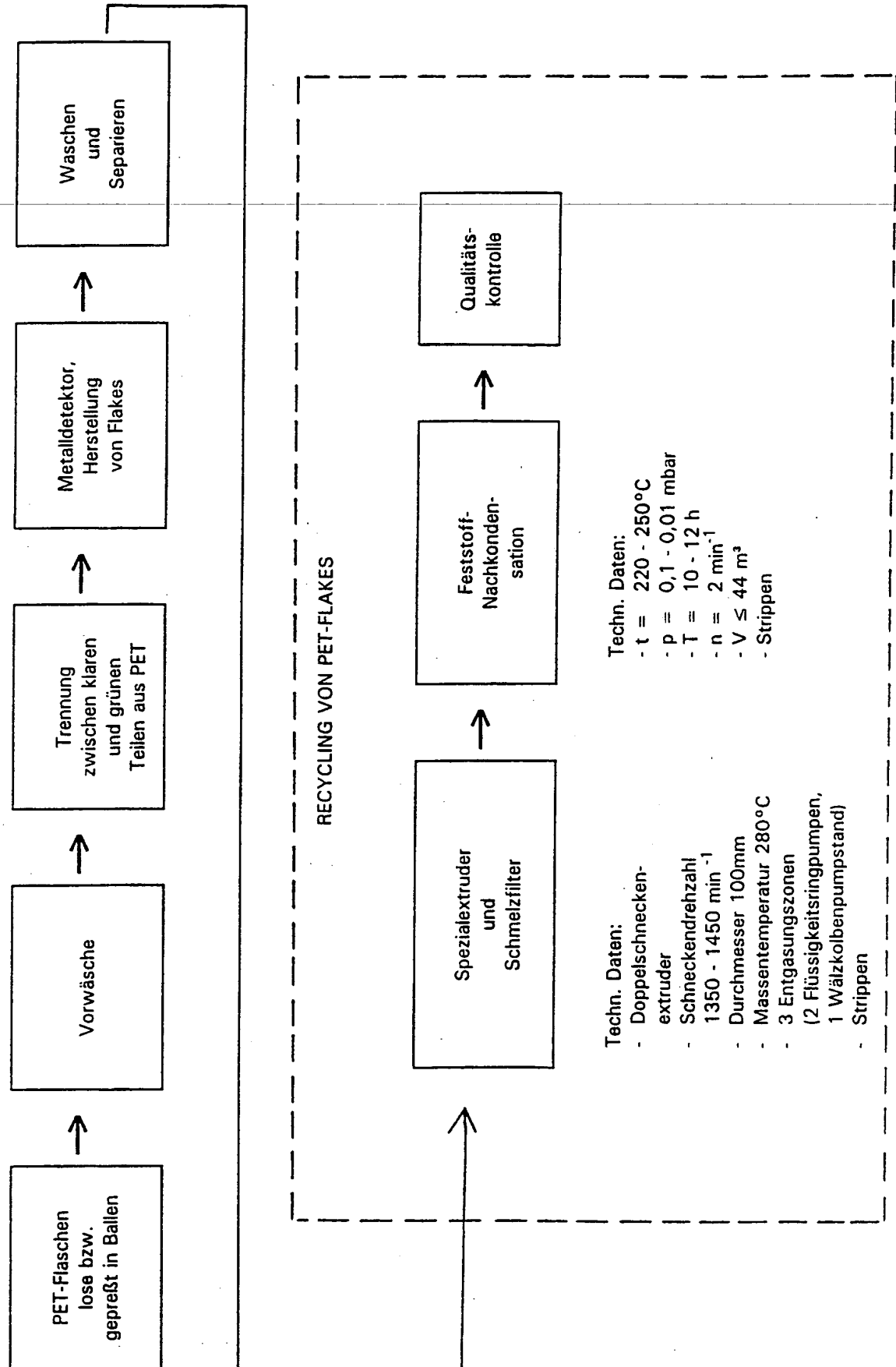
- 5 Versuche mit kontaminierten Flakes, bei denen die Konzentration der Kontaminanten (Toluol, Chlorbenzol, Phenylcyclohexan und Benzophenon) jeweils bis zu 1000 mg/kg lag, ergaben, daß das nachkondensierte Endprodukt nahezu ppm- (mg/kg) bzw. azetaldehyd-frei war.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5 1. Verfahren zur Erzeugung von PET-Recyclat aus Flakes mit folgenden Merkmalen:
- die Flakes werden unter Vakuum extrudiert und granuliert,
 - es erfolgt anschließend eine Feststoff-Nachkondensation unter Vakuum.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Flakes unter Vakuum extrudiert, gestrippt und granuliert werden.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei im Anschluß an das Granulieren eine Feststoff-Nachkondensation unter Vakuum und Strippen erfolgt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Strippen durch Eindüsen unter homogener Verteilung von Inertgas, wie Stickstoff, und/oder von Wasserdampf erfolgt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Flakes in einem Schneckenextruder, insbesondere Doppelschneckenextruder, mit differenzierten Entgasungszonen extrudiert und granuliert werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei drei Entgasungszonen vorgesehen sind.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Vakua in den beiden ersten Entgasungszonen mittels Flüssigkeitspumpen und das Vakuum in der dritten Entgasungszone mittels einer Wälzkolbenpumpe erzeugt wird.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Feststoff-Nachkondensation unterhalb des Schmelzpunktes des Granulates, insbesondere bei einer Temperatur von 220 bis 250° C erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Feststoff-Nachkondensation bei einem Druck von 0,1 bis 0,01 mbar erfolgt.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Feststoff-Nachkondensation über eine Dauer von zehn bis zwölf Stunden erfolgt.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Feststoff-Nachkondensation des Granulats in einer rotierenden Trommel erfolgt.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoff-Nachkondensation des Granulats in einem Taumel-Trockner erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei die Drehzahl der Trommel pro Minute 1 bis 5, insbesondere 2 beträgt.
- 20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Flakes aus PET-Getränkeflaschen erzeugt werden.
- 25 15. Verwendung eines nach einem der Ansprüche 1 bis 14 erzeugten PET-Recyclats zur Herstellung qualifizierter Folien, qualifizierter Fasern, medizinischer Geräte, insbesondere medizinischer Spritzen und medizinischer Behältnisse, sowie von Getränkeflaschen.
- 30 16. PET-Produkt, insbesondere PET-Getränkeflasche, dadurch gekennzeichnet, daß es ausschließlich aus einem gemäß dem vorstehenden Verfahren erzeugten PET-Recyclat hergestellt wird.
- 35 17. PET-Produkt nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem PET-Recyclat ausschließlich um rückgeführte PET-Produkte, insbesondere rückgeführte PET-Getränkeflaschen handelt.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. lional Application No

PCT/DE 98/00459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B29B17/00 B29C47/76 B29B9/16 //B29K67:00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29B B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 804 811 A (SELWYN H. ROSE ET AL) 16 April 1974 see column 2, line 12 - column 3, line 43; claims 1-3,8; figure 2 ---	1-17
Y	US 5 597 891 A (GREGORY W. NELSON ET AL) 28 January 1997 see claims 1,3 ---	1-17
Y	US 4 255 295 A (BERNARD REGNAULT ET AL) 10 March 1981 see column 3, line 6 - line 15 ---	1,5,8-17
A	EP 0 347 706 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 27 December 1989 see column 1, line 28 - line 32 ---	7
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 July 1998

Date of mailing of the international search report

20/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Nieuwenhuize, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 98/00459

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ²	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 619 145 A (JACK E. CRAWFORD ET AL) 9 November 1971 see column 5, line 39 - line 63 ----	1-7
A	DE 40 34 459 A (HOECHST AG) 7 May 1992 cited in the application see page 6, line 7 - line 36; figure 1 ----	1-17
A	EP 0 336 520 A (STAMICARBON B.V.) 11 October 1989 see the whole document ----	1,14-17
A	EP 0 560 033 A (WERNER & PFLEIDERER GMBH) 15 September 1993 see the whole document ----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 484 (M-776), 16 December 1988 & JP 63 202408 A (TOSHIBA MACH CO LTD), 22 August 1988, see abstract ----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 447 (M-1179), 14 November 1991 & JP 03 190709 A (DIAFOIL CO LTD), 20 August 1991, see abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/00459

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3804811	A	16-04-1974	GB	1388348 A	26-03-1975
US 5597891	A	28-01-1997	AU	6684996 A	26-02-1997
			EP	0842211 A	20-05-1998
			WO	9705187 A	13-02-1997
US 4255295	A	10-03-1981	FR	2439074 A	16-05-1980
			AU	5179279 A	24-04-1980
			BE	879464 A	17-04-1980
			BR	7906748 A	03-06-1980
			CA	1139900 A	18-01-1983
			CH	641997 A	30-03-1984
			DE	2942248 A	30-04-1980
			GB	2032933 A, B	14-05-1980
			JP	1441771 C	30-05-1988
			JP	55055827 A	24-04-1980
			JP	62048688 B	15-10-1987
			LU	81796 A	07-05-1980
			NL	7907376 A	22-04-1980
			ZA	7905540 A	29-10-1980
EP 347706	A	27-12-1989	WO	8912751 A	28-12-1989
			EP	0420899 A	10-04-1991
			US	5244352 A	14-09-1993
US 3619145	A	09-11-1971	NONE		
DE 4034459	A	07-05-1992	AT	151796 T	15-05-1997
			DE	59108661 D	22-05-1997
			EP	0483665 A	06-05-1992
			JP	5154843 A	22-06-1993
			US	5225130 A	06-07-1993
EP 336520	A	11-10-1989	NL	8800904 A	01-11-1989
			DK	168689 A	09-10-1989
			GR	3006705 T	30-06-1993
			JP	2038021 A	07-02-1990
			US	5102594 A	07-04-1992
EP 560033	A	15-09-1993	DE	4208099 A	16-09-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/DE 98/00459

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 560033 A		DE 59300128 D	18-05-1995
		JP 6015639 A	25-01-1994
		US 5308562 A	03-05-1994
<hr/>			

PCT/DE 98/00459

IPK 6 B29B17/00 B29C47/76 B29B9/16 //B29K67:00

BNSDOCID: <WO 9840194A1 ! >

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 619 145 A (JACK E. CRAWFORD ET AL) 9.November 1971 siehe Spalte 5, Zeile 39 - Zeile 63 ---	1-7
A	DE 40 34 459 A (HOECHST AG) 7.Mai 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 7 - Zeile 36; Abbildung 1 ---	1-17
A	EP 0 336 520 A (STAMICARBON B.V.) 11.Oktober 1989 siehe das ganze Dokument ---	1,14-17
A	EP 0 560 033 A (WERNER & PFLEIDERER GMBH) 15.September 1993 siehe das ganze Dokument ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 484 (M-776), 16.Dezember 1988 & JP 63 202408 A (TOSHIBA MACH CO LTD), 22.August 1988, siehe Zusammenfassung ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 447 (M-1179), 14.November 1991 & JP 03 190709 A (DIAFOIL CO LTD), 20.August 1991, siehe Zusammenfassung -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/00459

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3804811 A	16-04-1974	GB 1388348 A	26-03-1975
US 5597891 A	28-01-1997	AU 6684996 A	26-02-1997
		EP 0842211 A	20-05-1998
		WO 9705187 A	13-02-1997
US 4255295 A	10-03-1981	FR 2439074 A	16-05-1980
		AU 5179279 A	24-04-1980
		BE 879464 A	17-04-1980
		BR 7906748 A	03-06-1980
		CA 1139900 A	18-01-1983
		CH 641997 A	30-03-1984
		DE 2942248 A	30-04-1980
		GB 2032933 A, B	14-05-1980
		JP 1441771 C	30-05-1988
		JP 55055827 A	24-04-1980
		JP 62048688 B	15-10-1987
		LU 81796 A	07-05-1980
		NL 7907376 A	22-04-1980
		ZA 7905540 A	29-10-1980
EP 347706 A	27-12-1989	WO 8912751 A	28-12-1989
		EP 0420899 A	10-04-1991
		US 5244352 A	14-09-1993
US 3619145 A	09-11-1971	KEINE	
DE 4034459 A	07-05-1992	AT 151796 T	15-05-1997
		DE 59108661 D	22-05-1997
		EP 0483665 A	06-05-1992
		JP 5154843 A	22-06-1993
		US 5225130 A	06-07-1993
EP 336520 A	11-10-1989	NL 8800904 A	01-11-1989
		DK 168689 A	09-10-1989
		GR 3006705 T	30-06-1993
		JP 2038021 A	07-02-1990
		US 5102594 A	07-04-1992
EP 560033 A	15-09-1993	DE 4208099 A	16-09-1993

PCT/DE 98/00459

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)